

4
10/03 0430 08.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月13日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第199098号

出願人

Applicant(s):

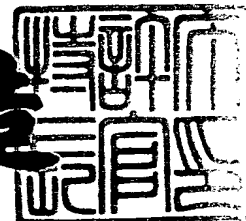
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3059278

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P110452000
 【提出日】 平成11年 7月13日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 G03F 7/004
 【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 藤原 匡之

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 脇阪 幸也

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

【氏名】 遠山 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 2】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用樹脂が、脂環式骨格を有する単量体単位と、ラクトン骨格を有する単量体単位を含むことを特徴とする請求項 1 の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 3】 脂環式骨格を有する単量体単位が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 4】 ラクトン骨格を有する単量体単位が、 δ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートおよびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適な化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法

としては一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。

【0003】

現在では、KrFエキシマレーザー（248nm）リソグラフィー技術が市場に導入され、更に短波長化を計ったArFエキシマレーザー（193nm）リソグラフィー技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としてはF₂エキシマレーザー（157nm）リソグラフィー技術が研究されている。また、これらと若干異なるタイプのリソグラフィー技術として電子線リソグラフィー技術についても精力的に研究されている。

【0004】

このような短波長の光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0005】

また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、上記樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報等が挙げられる。

【0006】

しかし、未だ性能的に不十分であり、より高い解像度、良好なレジスト形状が求められている。解像度低下、レジスト形状不良の原因としては空気中の塩基性物質あるいは基板から侵入する塩基性物質による酸の失活等が挙げられる。このような問題点を解決する手法として、例えばKrFエキシマレーザーリソグラフ

ィーにおいて塩基性化合物を添加する方法（特開平 9-179300号公報）等が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、より高性能なレジストが工業的に求められているのが現状である。特に ArF エキシマレーザーリソグラフィーにおいては、使用される光源（波長）、用いられる樹脂、要求される解像度も異なり、効果のある添加剤は見出されていなかった。

【0008】

よって、本発明の課題は、DUV エキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに用いた場合に、高い感度および解像度で良好なレジスト形状が得られる化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み、添加する塩基性物質について鋭意検討した結果、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の特定の塩基性化合物を添加することにより DUV エキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに好適な化学増幅型レジスト組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の化学増幅型レジスト組成物には共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物が含まれていなければならない。ここでいう pK_a とは、 25°C での水中における測定値である。前述したように化学増幅型レジストに塩基性化合物を添加することは公知であって、光照射によって光酸発生剤から発生した酸をクエンチ

と思われることから、俗にクエンチャーと呼ばれている。共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0012】

クエンチャーの作用機構は明らかではないが、レジスト系内に酸塩基平衡を形成し、酸濃度が低下した部分へ新たに酸を補給する説などがある。しかしながら、樹脂との相溶性や拡散の問題等も含まれるため、実際の作用機構はかなり複雑なものと推定される。

【0013】

本願発明者らは、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物をクエンチャーとしてレジスト組成物中に含有させることにより、表面難溶化層の形成が抑えられ、解像度が向上する、あるいはPED安定性が向上する等の効果があり、特に従来のクエンチャーに比べて解像度向上効果が格段に高いことを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】

共役酸の pK_a が -3 未満の塩基性化合物を用いるとレジスト形状が悪くなり、また共役酸の pK_a が 3 を超えると感度や露光部の現像性が低下する。

【0015】

本発明に用いられる共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物としては、例えば、アセトアミド、アセトアミジン、3-アミノピリジン-1-オキシド、4-ベンジルピリジン-1-オキシド、ベタイン、2-ブロモアニリン、2-ブロモピリジン、2-クロロ-6-ニトロアニリン、4-クロロ-2-ニトロアニリン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、3-クロロ-オ-トルイジン、コルチシン、2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、4-シアノピリジン、3, 5-ジブロモアニリン、3, 5-クロロアニリン、2, 5-ジクロロ-4-ニトロアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、4-ジメチルアミノゼンズアルデヒド、2, 4-ジメチルピリジン-1-オキシド、3, 5-ジニトロアニリン、5-エチル-2-メチルピリジン-1-オキシド、2-エチルピリジン-1-オキシド、3-エチルピリジン-1-オキシド、2-フルオロピリジン、3-フルオ

ロピリジン、2-ヨードアニリン、2-ヨードピリジン、イソクレアチン、2-メトキシカルボニルアニリン、4-メトキシカルボニルアニリン、2-メトキシカルボニルピリジン、2-(N-メチルベンズアミド)ピリジン、2-(N-メチルメタンスルホンアミド)ピリジン、2-メチルピリジン-1-オキシド、3-メチルピリジン-1-オキシド、4-メチルピリジン-1-オキシド、3-メチルスルホニルアニリン、4-メチルスルホニルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、フェナジン、5-フェニルバルビツリック酸、ピラジン、ピラジンカルボキシアミド、ピラゾール、ピリダジン、3-ピリジンカルボニトリル、ピリジン-1-オキシド、ピリミジン、3-ピロリン、キノキサリン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-メチルアミノピリジン、トリアゾリン、チオウレア、4-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリメチルピリジン-1-オキシド、ジフェニルアミン、2-クロロアニリン、2-アセチルピリジン、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-アセチルエタノールアミン、 β -プロピオラクタム、2-ピロリジノン、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ベンズアミド、N-メチルベンズアミド、N-エチルベンズアミド、N-イソプロピルベンズアミド、N-イソブチルベンズアミド、N-s-ブチルベンズアミド、N-t-ブチルベンズアミド、N-ベンジルベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミド、N,N-ジエチルベンズアミド、N,N-ジイソプロピルベンズアミド、ベンゾイルピペリジン、2-アザシクロオクタノン、2-アザシクロノナノン、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-t-ブチルアセトアミド、N-ベンジルアセトアミド、N-p-メトキシベンジルアセトアミド、N-p-クロロベンジルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ウレア、N,N-ジメチルホルムアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリルアミド類、アセトアミド類、イソ酪酸アミド類、ホルムアミド類、ラクタム類が好ましい。

【0016】

共役酸の pK_a が -3 ~ 3 の塩基性化合物の使用量は、その種類により適宜選定されるが、光酸発生剤 1 モルに対して、通常 0.01 ~ 10 モル、好ましくは

0.05~1モルである。共役酸の pK_a が-3~3の塩基性化合物は、多いほどレジスト形状が良くなり、少ないほど感度や露光部の現像性が向上する傾向がある。

【0017】

次に酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂について説明する。この樹脂は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を持つものであれば、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用樹脂に用いられていたものが使用可能である。これらは、リソグラフィーに使用される光源によって、任意に選択される。

【0018】

例えば、KrFエキシマレーザーや電子線を光源とする場合は、その高いエッチング耐性を考慮して、p-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を共重合した樹脂が好適に用いられる。その場合は、化学増幅型レジスト組成物として使用するために、酸によって脱離しアルカリ性の現像液に可溶となる官能基をその共重合体の構造中に有することが必須となる。

【0019】

具体的には、アセトキシ基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基あるいは、メチルアダマンチル基等により、p-ヒドロキシスチレンの水酸基を保護したり、共重合するモノマーのカルボキシル基を保護したりすることが好適である。

【0020】

光源がArFエキシマレーザーの場合は、波長が短いためp-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を共重合した樹脂はその光線透過率の低さから使用できない。よって、エッチング耐性とのバランスを考慮して、脂環式骨格を有する樹脂が好適に使用される。

【0021】

具体的には、特開平9-090637号公報記載あるいは特開平10-207069号公報記載のアクリル系樹脂、特開平10-207070号公報記載あるいは特開平10-218941号公報記載のオレフィン系樹脂が挙げられる。

【0022】

中でも、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体がA r Fエキシマレーザーリソグラフィ用樹脂として特に好適である。

【0023】

脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、高いドライエッチング耐性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度も付与することができる。脂環式骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0024】

脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、および、これらの単量体の脂環式環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。具体的には、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート等が挙げられる。

【0025】

ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。ラクトン骨格を有する単量体は必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0026】

上記ラクトン骨格を有する単量体としては、例えば、 δ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カ

ルボキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0027】

具体的には、 β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン、 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、パントラクトンメタクリレート等が挙げられる。

【0028】

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000~100,000の範囲である。重量平均分子量は大きい程ドライエッチング耐性が向上してレジスト形状が良くなり、小さい程レジスト溶剤に対する溶解性が向上して解像度が向上する。

【0029】

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂を製造する方法としては、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が簡便で好適である。

【0030】

滴下重合法に用いられる有機溶剤は特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0031】

滴下重合法に用いられる重合開始剤は特に限定はされないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、 n -ブチルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として併用してもよい。

【0032】

滴下重合法における重合温度は特に限定はされないが、50~150℃の範囲

が好ましい。滴下時間は特に限定されないが、6時間以上であり、さらに滴下終了後2時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【0033】

滴下重合法によって製造された酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂溶液は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は再沈殿と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0034】

その後、乾燥した酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の粉体を溶剤に溶解させる。この溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、溶剤の選択は樹脂の溶解性以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等からも制約を受ける。

【0035】

これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキ

サノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0036】

次に本発明で用いる光酸発生剤について説明する。

光酸発生剤は化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。また光酸発生剤は単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0037】

具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアソメタン化合物等が挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0038】

具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ペンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げるすることができる。

【0039】

光酸発生剤の使用量は用いる光酸発生剤の種類により適宜決定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部当たり、通常0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。光酸発生剤の使用量が少なすぎると、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また多すぎるとレジスト組成物の安定性が低下したり、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0040】

さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0041】

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフローNo. 75（共栄社油脂化学工業製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業製）、サーフロンSC-105（旭硝子製）、L-70001（信越化学工業製）等が挙げられる。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

また、共重合体の物性測定およびレジストの評価は以下の方法で行った。

【0043】

<重量平均分子量>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムあるいはテトラヒドロフランを使用した。

【0044】

<共重合体の平均共重合組成（モル％）>

¹H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムあるいは重アセトンを使用した。

【0045】

<感度>

シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン（L/S=1/1）を1/1

の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【 0 0 4 6 】

< 解像度 >

上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法 (μm) を解像度とした。

【 0 0 4 7 】

< レジスト形状 >

レジスト断面形状を電子顕微鏡にて観察し、矩形状の場合を「良好」、表面難溶化層の形成が見られた場合を「T-トップ」、上部 (表面) 側が細くなった場合を「テーパー状」と評価した。

【 0 0 4 8 】

(合成例 1)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1, 4-ジオキサン 20. 0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。p-tert-ブトキシスチレン (略称 : PTBST、分子量 = 176) 22. 0 部、p-ヒドロキシスチレン (略称 : HS) 15. 0 部、1, 4-ジオキサン 62. 5 部、アゾビスイソブチロニトリル 1. 9 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃ の温度を 2 時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約 2 倍に希釈し、約 10 倍量の水中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物 (共重合体 A-1) の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下 60℃ で約 40 時間乾燥した。

【 0 0 4 9 】

ついで、得られた共重合体 A-1 の各物性を測定した。重量平均分子量は 12, 000、共重合組成比は PTBST / HS = 51 / 49 モル % であった。

【 0 0 5 0 】

(合成例 2)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1, 4-ジオキサン 20. 0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (略称 : M

AdMA) 29.3部、 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン(略称: HGBMA) 21.2部、1,4-ジオキサン 62.5部、アゾビスイソブチロニトリル 1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物(共重合体A-2)の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0051】

ついで、得られた共重合体A-2の各物性を測定した。重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0052】

実施例1～6および比較例1～6

表1に示した各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1 μ mのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調整した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5 μ mのレジスト膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー露光機あるいはArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表2および表3に示した。

【0053】

このように、実施例においては感度を大きく低下させることなく解像度が向上し、レジスト形状が良好になった。一方、比較例においては、共役酸のpKaが10であるジメチルアミノエチルメタクリレートを用いた比較例2および5は、感度低下が大きく、レジスト形状もテーパ状となった。また、共役酸のpKaが-6のシアノエチルメタクリレートを用いた比較例3および6は、解像度およびレジスト形状ともに改良されなかった。

【0054】

【表1】

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	塩基性物質 (注1)	溶剤(注2) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例2	A-1(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例3	A-1(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
実施例4	A-2(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例5	A-2(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例6	A-2(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
比較例1	A-1(100)	B-1(2)	-	500
比較例2	A-1(100)	B-1(2)	C-4(0.1)	500
比較例3	A-1(100)	B-1(2)	C-5(0.1)	500
比較例4	A-2(100)	B-1(2)	-	500
比較例5	A-2(100)	B-1(2)	C-4(0.1)	500
比較例6	A-2(100)	B-1(2)	C-5(0.1)	500

注1：光酸発生剤に対するモル比

注2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-1：N-イソプロピルメタクリルアミド（共役酸の $pK_a = -1.5$ ）C-2：N-メチルアセトアミド（共役酸の $pK_a = -0.42$ ）C-3： ϵ -カプロラクタム（共役酸の $pK_a = -0.46$ ）C-4：ジメチルアミノエチルメタクリレート（共役酸の $pK_a = 10$ ）C-5：シアノエチルメタクリレート（共役酸の $pK_a = -6$ ）

【0055】

【表 2】

KrFエキシマレーザー露光での評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
実施例 1	11.2	0.25	良好
実施例 2	12.2	0.26	良好
実施例 3	13.5	0.26	良好
比較例 1	10.1	0.35	T-トップ
比較例 2	35.2	0.35	テーパー状
比較例 3	11.0	0.35	T-トップ

【0056】

【表 3】

ArFエキシマレーザー露光での評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
実施例 4	5.0	0.13	良好
実施例 5	5.8	0.14	良好
実施例 6	6.0	0.14	良好
比較例 4	3.6	0.16	T-トップ
比較例 5	21.2	0.19	テーパー状
比較例 6	3.6	0.17	T-トップ

【0057】

【発明の効果】

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、感度および解像度が高く、またレジスト形状が良好であり、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。したがって、DUVエキシマレーザーリソグラフィーや電子線リソグラフィー用、特にArFエキシマレーザーを使用するリソグラフィーに好適に用

特平 1 1 - 1 9 9 0 9 8

いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DUVエキシマレーザーリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーに用いた場合に、高い感度および解像度で良好なレジスト形状が得られる化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物において、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更新月日 1998年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名 三菱レイヨン株式会社